

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

REC'D 06 JAN 2005

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:**

103 58 786.1

**Anmeldetag:**

12. Dezember 2003

**Anmelder/Inhaber:**

BASF Aktiengesellschaft, 67063 Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:**Partikelschaumformteile aus expandierbaren,  
Füllstoff enthaltenden Polymergranulaten**IPC:**

C 08 J 9/22

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 3. November 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

Hoiß

**PRIORITY  
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

## Patentansprüche:

- 5 1. Partikelschaumformteile, erhältlich durch Verschweißen von vorgeschäumten Schaumpartikeln aus expandierbaren, Füllstoff enthaltenden, thermoplastischen Polymergranulaten, dadurch gekennzeichnet, dass der Partikelschaumstoff eine Dichte im Bereich von 8 bis 200 g/l aufweist.
- 10 2. Partikelschaumformteile nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mehr als 80 % der Zellen der einzelnen Schaumpartikel geschlossenzellig sind.
- 15 3. Partikelschaumformteile nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie als thermoplastisches Polymer ein Styrolpolymer enthalten.
- 20 4. Partikelschaumformteile nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Füllstoffes 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das thermoplastische Polymer, beträgt.
- 25 5. Partikelschaumformteile nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Füllstoff pulverförmige anorganische Stoffe, wie Talk, Kreide, Kaolin, Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Aluminiumnitrit, Aluminiumsilikat, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Kieselsäure, Quarzmehl, Aerosil, Tonerde oder Wollastonit enthalten.
- 30 6. Partikelschaumformteile nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Füllstoffe Kugel- oder faserförmige, anorganische Stoffe, wie Glaskugeln, Glasfasern oder Kohlefasern enthalten.
- 35 7. Expandierbare, thermoplastische Polymergranulate, dadurch gekennzeichnet, dass sie 5 bis 50 Gew.-% eines Füllstoffes, ausgewählt aus
- 40 a) pulverförmigen anorganischen Stoffen, wie Talk, Kreide, Kaolin, Aluminiumhydroxid, Aluminiumnitrit, Aluminiumsilikat, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Kreide, Calciumsulfat, Kaolin, Kieselsäure, Quarzmehl, Aerosil, Talk, Tonerde oder Wollastonit oder
- b) Kugel- oder faserförmigen, anorganischen Stoffen, wie Glaskugeln, Glasfasern oder Kohlefasern enthalten.
8. Expandierbare, thermoplastische Polymergranulate nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie 3 bis 7 Gew.-% eines organischen Treibmittels enthalten.

## 2

9. Verfahren zur Herstellung von expandierbaren thermoplastischen Polymergranulaten, umfassend die Schritte

5

a) Einmischen eines organischen Treibmittels und 5-50 Gew.-% eines Füllstoffes, in die Polymerschmelze mittels statischen oder dynamischen Mischer bei einer Temperatur von mindestens 150°C,

b) Kühlen der treibmittel- und Füllstoff-haltigen Polymerschmelze auf eine Temperatur von mindestens 120°C

10

c) Austrag durch eine Düsenplatte mit Bohrungen, deren Durchmesser am Düsenaustritt höchstens 1,5 mm beträgt und

d) Granulieren der treibmittelhaltigen Schmelze direkt hinter der Düsenplatte unter Wasser bei einem Druck im Bereich von 1 bis 20 bar.

15

10. Verfahren zur Herstellung von Partikelschaumformteilen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man expandierbare, thermoplastische Polymergranulate gemäß Anspruch 7 in einem ersten Schritt mittels Heißluft oder Wasserdampf zu Schaumpartikeln mit einer Dichte im Bereich von 8 bis 200 g/l vor-schäumt und in einem 2. Schritt in einer geschlossenen Form verschweißt.

Partikelschaumformteile aus expandierbaren, Füllstoff enthaltenden Polymergranulaten

#### Beschreibung

5 Die Erfindung betrifft, Partikelschaumformteile mit einer Dichte im Bereich von 8 bis 200 g/l, die durch Verschweißen von vorgeschäumten Schaumpartikeln aus expandierbaren, Füllstoff enthaltenden, thermoplastischen Polymergranulaten erhältlich sind, sowie Verfahren zur Herstellung der expandierbaren Polymergranulate.

10 Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Styrolpolymeren, wie expandierbarem Polystyrol (EPS) durch Suspensionspolymerisation ist seit langem bekannt. Diese Verfahren haben den Nachteil, dass große Mengen Abwasser anfallen und entsorgt werden müssen. Die Polymerisate müssen getrocknet werden um Innenwasser zu entfernen. Außerdem führt die Suspensionspolymerisation in der Regel zu breiten Perlgrößenverteilungen, die aufwändig in verschiedene Perlfractionen gesiebt werden müssen.

20 Weiterhin können expandierte und expandierbare Styrolpolymerisate mittels Extrusionsverfahren hergestellt werden. Hierbei wird das Treibmittel z.B. über einen Extruder in die Polymerschmelze eingemischt, durch eine Düsenplatte gefördert und zu Partikeln oder Strängen granuliert (US 3,817,669, GB 1,062,307, EP-B 0 126 459, US 5,000,891).

25 Die EP-A 668 139 beschreibt ein Verfahren zur wirtschaftlichen Herstellung von expandierbarem Polystyrolgranulat (EPS) wobei die treibmittelhaltige Schmelze mittels statischer Mischelemente in einer Dispergier-, Halte- und Abkühlstufe hergestellt und anschließend granuliert wird. Aufgrund der Abkühlung der Schmelze auf wenige Grad über der Erstarrungstemperatur ist die Abführung hoher Wärmemengen notwendig.

30 Um das Aufschäumen nach der Extrusion weitgehend zu verhindern, wurden verschiedene Verfahren für die Granulierung, wie Unterwassergranulierung (EP-A 305 862), Sprühnebel (WO 03/053651) oder Zerstäubung (US 6,093,750) vorgeschlagen.

35 Die WO 98/51735 beschreibt Graphitpartikel enthaltende expandierbare Styrolpolymere mit verringerter Wärmeleitfähigkeit, die durch Suspensionspolymerisation oder durch Extrusion in einem Zweischnackentextruder erhältlich sind. Aufgrund der hohen Scherkräfte in einem Zweischnackentextruder beobachtet man in der Regel einen signifikanten Molekulargewichtsabbau des eingesetzten Polymeren und/oder teilweise Zersetzung von zugegebenen Additiven, wie Flammenschutzmittel.

40 Zur Erzielung optimaler Dämmeigenschaften und guter Oberflächen der Schaumstoffkörper ist die Zellzahl und Schaumstruktur, die sich beim Verschäumen der expandierbaren Styrolpolymeren (EPS) einstellt, von entscheidender Bedeutung. Die durch

## 2

Extrusion hergestellten EPS-Granulaten lassen sich häufig nicht zu Schaumstoffen mit optimaler Schaumstruktur verschäumen.

Ferner ist es bekannt, anorganischen Stoffe, wie Talk, Ruß, Graphit oder Glasfasern in geringen Mengen den Polymeren zur Keimbildung in Schäumprozessen beizugeben. Bei höheren Konzentrationen erhält man in der Regel offenzellige Schaumstoffe. So beschreibt die EP-A 1 002 829 die Suspensionspolymerisation von Styrol in Gegenwart von silylierten Glasfasern zu EPS-Partikeln, die zu einem offenzelligen Schaumstoff verarbeitet werden.

Bei der Herstellung von expandierbarem Polystyrol durch Suspensionspolymerisation muss häufig das Verfahren an die jeweiligen Zusatzstoffe angepasst werden, um Koagulationen zu vermeiden. Zur gezielten Anpassung der physikalischen Eigenschaften von Schaumstoffen sowie zur Streckung und damit verbundenen Einsparung von Kunststoffen wäre es wünschenswert, expandierbare thermoplastische Polymergranulate mit hohen Füllstoffmengen auf einfache Weise zugänglich zu machen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, expandierbare thermoplastische Polymergranulate bereitzustellen, die bei hohen Füllstoffgehalten zu überwiegend geschlossenzelligen Schaumstoffpartikeln vorschäumbar und zu Partikelschaumformkörpern mit einer Dichte im Bereich von 8 bis 200 g/l verschweißbar sind.

Demgemäß wurden Partikelschaumformteile, erhältlich durch Verschweißen von vorgeschäumten Schaumpartikeln aus expandierbaren, Füllstoff enthaltenden, thermoplastischen Polymergranulaten, gefunden, wobei der Partikelschaumstoff eine Dichte im Bereich von 8 bis 200 g/l, bevorzugt im Bereich von 10 bis 50 g/l aufweist.

Überraschenderweise zeigen der erfindungsgemäßen Partikelschaumformteile trotz der Anwesenheit von Füllstoffen eine hohe Geschlossenzelligkeit, wobei in der Regel mehr als 60%, bevorzugt mehr als 70, besonders bevorzugt mehr als 80 % der Zellen der einzelnen Schaumpartikel geschlossenzellig sind.

Als Füllstoffe kommen organische und anorganische Pulver oder Faserstoffe, sowie Mischungen davon in Betracht. Als organische Füllstoffe können z. B. Holzmehl, Stärke, Flachs-, Hanf-, Ramie-, Jute-, Sisal- Baumwoll- Cellulose oder Aramidfasern eingesetzt werden. Als anorganische Füllstoffe können z. B. Silikate, Schwerspat, Glaskugeln, Zeolithe oder Metalloxide eingesetzt werden. Bevorzugt werden pulverförmige anorganische Stoffe, wie Talk, Kreide, Kaolin ( $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ ), Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Aluminiumnitrit, Aluminiumsilikat, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Kieselsäure, Quarzmehl, Aerosil, Tonerde oder Wollastonit oder Kugel- oder faserförmige, anorganische Stoffe, wie Glaskugeln, Glasfasern oder Kohlefasern.

## 3

Die mittleren Teilchendurchmesser bzw. bei faserförmigen Füllstoffen die Länge sollte im Bereich der Zellgröße oder kleiner liegen. Bevorzugt wird ein mittlerer Teilchendurchmesser im Bereich von 1 bis 100 µm, bevorzugt im Bereich von 2 bis 50 µm.

- 5 Durch die Art und Menge der Füllstoffe können die Eigenschaften der expandierbaren thermoplastischen Polymeren und der daraus erhältlichen Partikelschaumformteile beeinflussen. Der Anteil des Füllstoffes liegt in der Regel im Bereich von 1 bis 50, bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das thermoplastische Polymer. Bei Füllstoffgehalten im Bereich von 5 bis 15 Gew.-% wird keine wesentliche Verschlechterung der
- 10 mechanischen Eigenschaften der Partikelschaumstoffe, wie Biegefestigkeit oder Druckfestigkeit beobachtet. Durch die Verwendung von Haftvermittlern, wie Maleinsäureanhydrid-modifizierte Styrolcopolymere, epoxidgruppenhaltige Polymere, Organosilane oder Styrolcopolymere mit Isocyanat- oder Säuregruppen kann die Anbindung des Füllstoffes an die Polymermatrix und damit die mechanischen Eigenschaften der Parti-
- 15 kelschaumformteile deutlich verbessert werden.

In der Regel verringern anorganische Füllstoffe die Brennbarkeit. Insbesondere durch Zusatz von anorganischen Pulvern, wie Aluminiumhydroxid kann das Brandverhalten deutlich verbessert werden.

- 20 Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen thermoplastischen Polymergranulate auch bei hohen Füllstoffgehalten einen geringen Treibmittelverlust bei der Lagerung. Aufgrund der nukleierenden Wirkung ist auch eine Verringerung des Treibmittelgehaltes, bezogen auf das Polymer, möglich.

- 25 Als thermoplastische Polymere können beispielsweise Styrolpolymere, Polyamide (PA), Polyolefine, wie Polypropylen (PP), Polyethylen (PE) oder Polyethylen-Propylen-copolymere, Polyacrylate, wie Polymethylmethacrylat (PMMA), Polycarbonat (PC), Polyester, wie Polyethylenterephthalat (PET) oder Polybutylenterephthalat (PBT), Poly-
- 30 ethersulfone (PES), Polyetherketone oder Polyethersulfide (PES) oder Mischungen davon eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden Styrolpolymere eingesetzt.

- Es hat sich gezeigt, dass Styrolpolymere mit Molekulargewichten  $M_w$  von unter 160.000 bei der Granulierung zu Polymerabrieb führen. Bevorzugt weist das expandierbare
- 35 Styrolpolymer ein Molekulargewicht im Bereich von 190.000 bis 400.000 g/mol, besonders bevorzugt im Bereich von 220.000 bis 300.000 g/mol auf. Aufgrund des Molekulargewichtsabbaus durch Scherung und/oder Temperatureinwirkung liegt das Molekulargewicht des expandierbaren Polystyrols in der Regel etwa 10.000 g/mol unter dem Molekulargewicht des eingesetzten Polystyrols.

- 40 Um möglichst kleine Granulatpartikel zu erhalten, sollte die Strangaufweitung nach dem Düsenaustritt möglichst gering sein. Es hat sich gezeigt, dass die Strangaufwei-

tung unter anderem durch die Molekulargewichtsverteilung des Styrolpolymeren beeinflusst werden kann. Das expandierbare Styrolpolymer sollte daher bevorzugt eine Molekulargewichtsverteilung mit einer Uneinheitlichkeit  $M_w/M_n$  von höchstens 3,5, besonders bevorzugt im Bereich von 1,5 bis 2,8 und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 1,8 bis 2,6 aufweisen.

Bevorzugt werden als Styrolpolymere glasklares Polystyrol (GPPS), Schlagzähpolystyrol (HIPS), anionisch polymerisiertes Polystyrol oder Schlagzähpolystyrol (A-IPS), Styrol- $\alpha$ -Methstyrol-copolymere, Acrylnitril-Butadien-Styrolpolymerisate (ABS), Styrol-Acrylnitril (SAN) Acrylnitril-Styrol-Acrylester (ASA), Methyacrylat-Butadien-Styrol (MBS), Methylmethacrylat-Acrylnitril-Butadien-Styrol (MABS)-polymerisate oder Mischungen davon oder mit Polyphenylenether (PPE) eingesetzt.

Die genannten Styrolpolymeren können zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften oder der Temperaturbeständigkeit gegebenenfalls unter Verwendung von Verträglichkeitsvermittlern mit thermoplastischen Polymeren, wie Polyamiden (PA), Polyolefinen, wie Polypropylen (PP) oder Polyethylen (PE), Polyacrylaten, wie Polymethylmethacrylat (PMMA), Polycarbonat (PC), Polyestern, wie Polyethylenterephthalat (PET) oder Polybutylenterephthalat (PBT), Polyethersulfonen (PES), Polyetherketonen oder Polyethersulfiden (PES) oder Mischungen davon in der Regel in Anteilen von insgesamt bis maximal 30 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Polymerschmelze, abgemischt werden. Desweiteren sind Mischungen in den genannten Mengenbereichen auch mit z. B. hydrophob modifizierten oder funktionalisierten Polymeren oder Oligomeren, Kautschuken, wie Polyacrylaten oder Polydienen, z. B. Styrol-Butadien-Blockcopolymeren oder biologisch abbaubaren aliphatischen oder aliphatisch/aromatischen Copolyestern möglich.

Als Verträglichkeitsvermittler eignen sich z.B. Maleinsäureanhydrid-modifizierte Styrolcopolymere, Epoxidgruppenhaltige Polymere oder Organosilane.

Der Styrolpolymerschmelze können auch Polymerrecyklate der genannten thermoplastischen Polymeren, insbesondere Styrolpolymere und expandierbare Styrolpolymerer (EPS) in Mengen zugemischt werden, die deren Eigenschaften nicht wesentlich verschlechtern, in der Regel in Mengen von maximal 50 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 1 bis 20 Gew.-%.

Die treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze enthält in der Regel eine oder mehrere Treibmittel in homogener Verteilung in einem Anteil von insgesamt 2 bis 10 Gew.-% bevorzugt 3 bis 7 Gew.-%, bezogen auf die treibmittelhaltige Styrolpolymererschmelze.

Als Treibmittel, eignen sich die üblicherweise in EPS eingesetzten physikalische Treibmittel, wie aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen, Alko-

hole, Ketone, Ether oder halogenierte Kohlenwasserstoffe. Bevorzugt wird iso-Butan, n-Butan, iso-Pentan, n-Pentan eingesetzt.

5 Zur Verbesserung der Verschäumbarkeit können feinverteilte Innenwassertropfchen in die Styrolpolymermatrix eingebracht werden. Dies kann beispielsweise durch die Zugabe von Wasser in die aufgeschmolzene Styrolpolymermatrix erfolgen. Die Zugabe des Wassers kann örtlich vor, mit oder nach der Treibmitteldosierung erfolgen. Eine homogene Verteilung des Wassers kann mittels dynamischen oder statischen Mischern erreicht werden.

10 In der Regel sind 0 bis 2, bevorzugt 0,05 bis 1,5 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Styrolpolymer, ausreichend.

15 Expandierbare Styrolpolymere (EPS) mit mindestens 90% des Innenwassers in Form von Innenwassertropfchen mit einem Durchmesser im Bereich von 0,5 bis 15  $\mu\text{m}$  bilden beim Verschäumen Schaumstoffe mit ausreichender Zellzahl und homogener Schaumstruktur.

20 Die zugesetzte Treibmittel- und Wassermenge wird so gewählt, dass die expandierbaren Styrolpolymeren (EPS) ein Expansionsvermögen  $\alpha$ , definiert als Schüttdichte vor dem Verschäumen/Schüttdichte nach dem Verschäumen höchstens 125 bevorzugt 25 bis 100 aufweisen.

25 Die erfindungsgemäßen expandierbaren Styrolpolymergranulate (EPS) weisen in der Regel eine Schüttdichte von höchstens 700 g/l bevorzugt im Bereich von 590 bis 660 g/l auf. Bei Verwendung von Füllstoffen können in Abhängigkeit von der Art und Menge des Füllstoffes Schüttdichten im Bereich von 590 bis 1200 g/l auftreten.

30 Des weiteren können der Styrolpolymerschmelze Additive, Keimbildner, Füllstoffe, Weichmacher, Flammenschutzmittel, lösliche und unlösliche anorganische und/oder organische Farbstoffe und Pigmente, z.B. IR-Absorber, wie Ruß, Graphit oder Aluminumpulver gemeinsam oder räumlich getrennt, z.B. über Mischer oder Seitenextruder zugegeben werden. In der Regel werden die Farbstoffe und Pigmente in Mengen im Bereich von 0,01 bis 30, bevorzugt im Bereich von 1 bis 5 Gew.-% zugesetzt. Zur  
35 homogenen und mikrodispersen Verteilung der Pigmente in dem Styrolpolymer kann es insbesondere bei polaren Pigmenten zweckmäßig sein ein Dispergierhilfsmittel, z.B. Organosilane, epoxygruppenhaltige Polymere oder Maleinsäureanhydrid-gepfropfte Styrolpolymere, einzusetzen. Bevorzugte Weichmacher sind Mineralöle, niedermolekulare Styrolpolymere, Phtalate, die in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das  
40 Styrolpolymerisat, eingesetzt werden können.



Zur Herstellung der erfindungsgemäßen expandierbaren Styrolpolymerisate wird das Treibmittel in die Polymerschmelze eingemischt. Das Verfahren umfasst die Stufen a) Schmelzerzeugung, b) Mischen c) Kühlen d) Fördern und e) Granulieren. Jede dieser Stufen kann durch die in der Kunststoffverarbeitung bekannten Apparate oder Apparat-

5 tekombinationen ausgeführt werden. Zur Einmischung eignen sich statische oder dynamische Mischer, beispielsweise Extruder. Die Polymerschmelze kann direkt aus einem Polymerisationsreaktor entnommen werden oder direkt in dem Mischextruder oder einem separaten Aufschmelzextruder durch Aufschmelzen von Polymergranulaten erzeugt werden. Die Kühlung der Schmelze kann in den Mischaggregaten oder in se-

10 paraten Kühlern erfolgen. Für die Granulierung kommen beispielsweise die druckbeaufschlagte Unterwassergranulierung, Granulierung mit rotierenden Messern und Kühlung durch Sprühvernebelung von Temperierflüssigkeiten oder Zerstäubungsgranulierung in Betracht. Zur Durchführung des Verfahrens geeignete Apparateanordnungen sind z.B.:

- 15
- a) Polymerisationsreaktor – statischer Mischer/Kühler – Granulator
  - b) Polymerisationsreaktor – Extruder – Granulator
  - c) Extruder – statischer Mischer – Granulator
  - d) Extruder – Granulator
- 20

Weiterhin kann die Anordnung Seitenextruder zur Einbringung von Additiven, z.B. von Feststoffen oder thermisch empfindlichen Zusatzstoffen aufweisen.

25 Die treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze wird in der Regel mit einer Temperatur im Bereich von 140 bis 300°C, bevorzugt im Bereich von 160 bis 240°C durch die Düsenplatte gefördert. Eine Abkühlung bis in den Bereich der Glasübergangstemperatur ist nicht notwendig.

30 Die Düsenplatte wird mindestens auf die Temperatur der treibmittelhaltigen Polystyrolschmelze beheizt. Bevorzugt liegt die Temperatur der Düsenplatte im Bereich von 20 bis 100°C über der Temperatur der treibmittelhaltigen Polystyrolschmelze. Dadurch werden Polymerablagerungen in den Düsen verhindert und eine störungsfreie Granulierung gewährleistet.

35 Um marktfähige Granulatgrößen zu erhalten sollte der Durchmesser (D) der Düsenbohrungen am Düsenaustritt im Bereich von 0,2 bis 1,5 mm, bevorzugt im Bereich von 0,3 bis 1,2 mm, besonders bevorzugt im Bereich von 0,3 bis 0,8 mm liegen. Damit lassen sich auch nach Strangaufweitung Granulatgrößen unter 2 mm, insbesondere im Bereich 0,4 bis 1,4 mm gezielt einstellen.

40 Die Strangaufweitung kann außer über die Molekulargewichtsverteilung durch die Düsengeometrie beeinflusst werden. Die Düsenplatte weist bevorzugt Bohrungen mit ei-

nem Verhältnis  $L/D$  von mindestens 2 auf, wobei die Länge ( $L$ ) den Düsenbereich, dessen Durchmesser höchstens dem Durchmesser ( $D$ ) am Düsenaustritt entspricht, bezeichnet. Bevorzugt liegt das Verhältnis  $L/D$  im Bereich von 3 – 20.

- 5 Im allgemeinen sollte der Durchmesser ( $E$ ) der Bohrungen am Düsen Eintritt der Düsenplatte mindestens doppelt so groß wie der Durchmesser ( $D$ ) am Düsenaustritt sein.

- 10 Eine Ausführungsform der Düsenplatte weist Bohrungen mit konischem Einlauf und einem Einlaufwinkel  $\alpha$  kleiner  $180^\circ$ , bevorzugt im Bereich von  $30$  bis  $120^\circ$  auf. In einer weiteren Ausführungsform besitzt die Düsenplatte Bohrungen mit konischem Auslauf und einen Auslaufwinkel  $\beta$  kleiner  $90^\circ$ , bevorzugt im Bereich von  $15$  bis  $45^\circ$ . Um gezielte Granulatgrößenverteilungen der Styrolpolymeren zu erzeugen kann die Düsenplatte mit Bohrungen unterschiedlicher Austrittsdurchmesser ( $D$ ) ausgerüstet werden. Die verschiedenen Ausführungsformen der Düsengeometrie können auch miteinander
- 15 kombiniert werden.

Ein besonders bevorzugtes Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Styrolpolymeren, umfasst die Schritte

- 20 a) Polymerisation von Styrolmonomer und gegebenenfalls copolymersierbaren Monomeren,
- b) Entgasung der erhaltenen Styrolpolymerschmelze,
- 25 c) Einmischen des Treibmittels und gegebenenfalls Additiven, in die Styrolpolymerschmelze mittels statischen oder dynamischen Mischer bei einer Temperatur von mindestens  $150^\circ\text{C}$ , bevorzugt  $180 - 260^\circ\text{C}$ ,
- 30 d) Kühlen der treibmittelhaltigen Styrolpolymerschmelze auf eine Temperatur, die mindestens  $120^\circ\text{C}$ , bevorzugt  $150 - 200^\circ\text{C}$  beträgt,
- e) Zugabe des Füllstoffs,
- 35 f) Austrag durch eine Düsenplatte mit Bohrungen, deren Durchmesser am Düsenaustritt höchstens  $1,5$  mm beträgt und
- g) Granulieren der treibmittelhaltigen Schmelze.

- 40 In Schritt g) kann die Granulierung direkt hinter der Düsenplatte unter Wasser bei einem Druck im Bereich von 1 bis 25 bar, bevorzugt 5 bis 15 bar erfolgen.

Aufgrund der Polymerisation in Stufe a) und Entgasung in Stufe b) steht für die Treibmittelpägnierung in Stufe c) direkt eine Polymerschmelze zur Verfügung und ein Aufschmelzen von Styrolpolymeren ist nicht notwendig. Dies ist nicht nur wirtschaftlicher, sondern führt auch zu expandierbaren Styrolpolymeren (EPS) mit niedrigen Styrolmonomergehalten, da die mechanischen Schereinwirkung im Aufschmelzbereich eines Extruders, die in der Regel zu einer Rückspaltung von Monomeren führt, vermieden wird. Um den Styrolmonomerengehalt niedrig zu halten, insbesondere unter 500 ppm mit Styrolmonomergehalten, ist es ferner zweckmäßig, den mechanischen und thermischen Energieeintrag in allen folgenden Verfahrensstufen so gering wie möglich zu halten. Besonders bevorzugt werden daher Scherraten unter 50/sec, bevorzugt 5 bis 30/sec, und Temperaturen unter 260°C sowie kurze Verweilzeiten im Bereich von 1 bis 20, bevorzugt 2 bis 10 Minuten in den Stufen c) bis e) eingehalten. Besonders bevorzugt werden ausschließlich statische Mischer und statische Kühler im gesamten Verfahren eingesetzt. Die Polymerschmelze kann durch Druckpumpen, z.B. Zahnradpumpen gefördert und ausgetragen werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Verringerung des Styrolmonomerengehaltes und/oder Restlösungsmittel wie Ethylbenzol besteht darin, in Stufe b) eine Hochentgasung mittels Schleppmitteln, beispielsweise Wasser, Stickstoff oder Kohlendioxid, vorzusehen oder die Polymerisationsstufe a) anionisch durchzuführen. Die anionische Polymerisation von Styrol führt nicht nur zu Styrolpolymeren mit niedrigem Styrolmonomeranteil, sondern gleichzeitig zur geringen Styrololigomerenanteilen.

Zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit können die fertigen expandierbaren Styrolpolymergranulate durch Glycerinester, Antistatika oder Antiverklebungsmittel beschichten werden.

Die erfindungsgemäßen expandierbaren Styrolpolymergranulate (EPS) weisen in Abhängigkeit von Füllstoff-Art und -Gehalt in der Regel höhere Schüttdichten auf, die im allgemeinen im Bereich von 590 bis 1200 g/l liegen.

Die erfindungsgemäßen expandierbaren thermoplastischen Polymergranulate zeigen auch bei geringen Treibmittelgehalten ein gutes Expansionsvermögen. Die Verklebung ist auch ohne Beschichtung deutlich geringer als bei herkömmlichen EPS-Perlen.

Verfahren zur Herstellung von Partikelschaumformteilen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man expandierbare, thermoplastische Polymergranulate gemäß Anspruch 7 in einem ersten Schritt mittels Heißluft oder Wasserdampf zu Schaumpartikeln mit einer Dichte im Bereich von 8 bis 200 g/l vorschäumt und in einem 2. Schritt in einer geschlossenen Form verschweißt.

Beispiele:

Beispiele 1 bis 17:

- 5 Für die Beispiele wurde eine Polystyrolschmelze aus PS VPT der BASF Aktiengesellschaft mit einer Viskositätszahl VZ von 75 ml/g ( $M_w = 185.000$  g/mol, Uneinheitlichkeit  $M_w/M_n = 2,6$ ) eingesetzt, in die zusätzlich 6 Gew.-% n-Pentan, bezogen auf die gesamte Polymerschmelze, eingemischt wurden. In den Beispielen 1 bis 3 wurden lediglich 4 Gew.-% n-Pentan zugemischt.

10

Als Füllstoffe wurden verwendet:

Kreide: Ulmer Weiss XM, Omya GmbH; Mittlerer Teilchendurchmesser 4,8 µm

15

Kaolin: Kaolin B22, Blancs Mineraux

Talk: Finntalc, Finnminerals; 99 % der Teilchen unter 20 µm

Aluminiumhydroxid: Apral 15, Nabaltec GmbH

20

Mikroglaskugeln: Mikroglaskugeln PA, Potters-Ballotini GmbH

25

Die treibmittelhaltige Schmelzemischung wurde im Kühler von ursprünglich 260 auf 190 °C abgekühlt. Am Ausgang des Kühlers wurde über einen Seitenstromextruder eine Füllstoff-haltige Polystyrolschmelze zudosiert, so dass sich der in Tabelle 1 für den jeweiligen Füllstoff angeführte Gewichtsanteil, bezogen auf das Granulat, eingestellt wurde. Die Füllstoff-haltige Polystyrolschmelze wurde bei einem Durchsatz von 60 kg/h durch eine Düsenplatte mit 32 Bohrungen (Durchmesser der Düse 0,75 mm) gefördert. Mit Hilfe einer druckbeaufschlagten Unterwassergranulierung wurden kompakte Granulate mit enger Größenverteilung hergestellt. Die im gemessenen Pentan-gehalte im Granulat nach der Granulierung und nach 14 Tagen Lagerung sind in Tabelle 1 zusammengestellt

30

- 35 Diese Granulate wurden in strömendem Wasserdampf zu Schaumstoffperlen mit einer Dichte von 20 g/l vorgeschäumt, 12 Stunden zwischengelagert und anschließend in gasdichten Formen mit Wasserdampf zu Schaumstoffkörpern verschweißt.

Vergleichsversuch:

40

Der Vergleichsversuch wurde wie die Beispiele 1 bis 17, jedoch ohne Zusatz von Füllstoffen durchgeführt.

## 10

Zur Beurteilung des Brandverhaltens erfolgte eine Beflammung des Schaumstoffformkörpers mit einer Bunsenbrennerflamme für die Dauer von 2 Sekunden. Während der aus dem Vergleichsversuch hergestellte Schaumstoffformkörper abbrannte, war der aus Beispiel 17 erhaltenen Schaumstoffformkörper selbstverlöschend.

5

Tabelle 1:

| Beispiel | Füllstoff         | [Gew.-%] | Pentangehalt<br>[Gew.-%] | Pentangehalt<br>14d [Gew.-%] |
|----------|-------------------|----------|--------------------------|------------------------------|
| V1       | -                 |          | 5,3                      | 5,1                          |
| 1        | Talkum            | 10       | 3,7                      | 3,6                          |
| 2        | Talkum            | 20       | 3,7                      | 3,6                          |
| 3        | Talkum            | 30       |                          |                              |
| 4        | Kreide            | 10       | 5,3                      | 5,2                          |
| 5        | Kreide            | 15       | 5,3                      | 4,7                          |
| 6        | Kreide            | 20       | 5,1                      | 4,4                          |
| 7        | Kaolin            | 10       | 5,3                      | 5,2                          |
| 8        | Kaolin            | 20       | 5,3                      | 5,1                          |
| 9        | Glaskugeln        | 10       | 5,3                      |                              |
| 10       | Glaskugeln        | 20       | 5,1                      |                              |
| 11       | Stärke            | 10       |                          |                              |
| 12       | Stärke            | 20       |                          |                              |
| 13       | Holzmehl          | 5        |                          |                              |
| 14       | Holzmehl          | 10       |                          |                              |
| 15       | Brandschlacke     | 10       |                          |                              |
| 16       | Brandschlacke     | 20       |                          |                              |
| 17       | Aluminiumhydroxid | 10       |                          |                              |
| 18       |                   |          |                          |                              |

Tabelle 2: Expandierbarkeit der Granulate (Schüttdichte [g/l])

| Schäumzeit [sec] | V1   | B 1  | B 2  | B 3  | B 4  | B 5  | B 6  | B 7  | B 8  | B 9  | B 10 | B. 17 |
|------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| 1                |      |      |      |      | 20,8 | 23,8 | 25,0 | 25,0 | 23,8 | 27,8 | 22,7 | 19,2  |
| 2                | 22,7 |      |      |      | 15,6 | 16,7 | 18,5 | 16,7 | 16,7 | 15,6 | 19,2 | 17,2  |
| 3                | 17,9 |      |      | 33,3 | 17,2 | 16,7 | 19,2 | 17,2 | 18,5 | 16,1 | 20,8 | 16,7  |
| 4                | 15,6 |      |      | 29,4 | 20,8 | 17,9 | 23,8 | 19,2 | 20   | 17,2 | 21,7 | 17,2  |
| 5                | 15,2 | 25   |      | 29,4 | 22,7 | 18,5 |      |      |      |      |      | 17,9  |
| 6                | 14,7 | 22,7 | 25,0 | 31,3 |      | 19,2 |      |      |      |      |      | 18,5  |
| 7                | 16,1 | 21,7 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
| 8                |      | 22,7 | 22,7 | 35,8 |      |      |      |      |      |      |      |       |
| 10               |      |      | 22,7 | 38,5 |      |      |      |      |      |      |      |       |
| 12               |      |      | 23,8 |      |      |      |      |      |      |      |      |       |

Zur Bestimmung der Verklebung wurden die vorgeschäumten Perlen über ein grobmaschiges Sieb gegeben und der im Sieb verbliebene Anteil bestimmt.

Tabelle 3: Verklebung

| Beispiel               | V   | 4   | 5   | 7   |
|------------------------|-----|-----|-----|-----|
| Verklebung<br>[Gew.-%] | 3,0 | 0,2 | 0,3 | 0,1 |

Zur Beurteilung der Verschweißung der Schaumpartikel wurde ein 4 cm dicker Schaumstoff-Probekörper zerbrochen und der Anteil von zerstörten Schaumperlen und nichtzerstörten Perlen an der Bruchoberfläche ermittelt. Die Bruchverschweißung charakterisiert den Zusammenhalt der Perlen und ist damit ein Maß für die mechanischen Eigenschaften, wie Biegeverhalten. Die Oberflächengüte (Lunker, Zwickel) wurde wie in Tabelle 4 zusammengestellt beurteilt. Die Geschlossenzelligkeit wurde aus rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (REM) der Schaumstoffe ermittelt.

Tabelle 4: Eigenschaften der Schaumstoffformkörper

| Beispiel | Verschweißung [%] | Oberfläche        | Geschlossenzelligkeit [%] |
|----------|-------------------|-------------------|---------------------------|
| V        | 90                | gut               | 95                        |
| 2        | 70                | zufriedenstellend | 85                        |
| 4        | 90                | gut               | 90                        |
| 7        | 85                | gut               | 90                        |
| 9        | 90                | gut               | 90                        |

Beispiele 1a, 5a, 7a und 14a:

Die Beispiele 1a, 5a, 7a und 14a wurden entsprechend den Beispielen 1, 5, 7 und 14 durchgeführt, jedoch mit dem Zusatz von 1 Gew.-% eines Styrol-Maleinsäureanhydrid-copolymeren mit 12 Gew.-% Maleinsäureanhydrid (Dylark®) als Haftvermittler. Tabelle 4 zeigt die Druckfestigkeiten der Schaumstoffformkörper.

Tabelle 4: Druckfestigkeiten der Schaumformkörper

| Beispiel | Ohne Dylark® | mit 1 Gew.-% Dylark® |
|----------|--------------|----------------------|
| V        | +/-          | +/-                  |
| 1, 1a    | +/-          | +                    |
| 5, 5a    | -            | +                    |
| 7, 7a    | +            | +                    |
| 14, 14a  | +/-          | +                    |

Beurteilung der Druckfestigkeit:

- +/-: vergleichbar mit VPT ohne Füllstoff  
-: geringfügig schlechtere Druckfestigkeit  
5 - -: deutlich verschlechterte Druckfestigkeit  
+ : verbesserte Druckfestigkeit  
+ +: deutlich verbesserte Druckfestigkeit



Partikelschaumformteile aus expandierbaren, Füllstoff enthaltenden Polymergranulaten

#### Zusammenfassung

- 5 Partikelschaumformteile mit einer Dichte im Bereich von 8 bis 200 g/l, die durch Verschweißen von vorgeschäumten Schaumpartikeln aus expandierbaren, Füllstoff enthaltenden, thermoplastischen Polymergranulaten erhältlich sind, sowie Verfahren zur Herstellung der expandierbaren Polymergranulate.